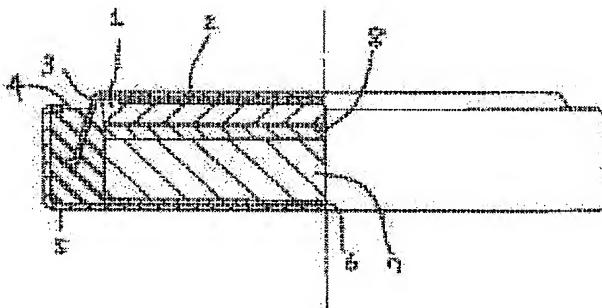


**Cited Document 4****NON-AQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY**

**Patent number:** JP9213348 (A)  
**Publication date:** 1997-08-15  
**Inventor(s):** KUSUMOTO YASUYUKI; YAMAZAKI MIKIYA; YANAI ATSUSHI; NOMA TOSHIYUKI; NISHIO KOJI  
**Applicant(s):** SANYO ELECTRIC CO  
**Classification:**  
- international: H01M6/16; H01M10/40; H01M6/16; H01M10/36; (IPC1-7): H01M6/16; H01M10/40  
- european:  
**Application number:** JP19960016137 19960131  
**Priority number(s):** JP19960016137 19960131

**Abstract of JP 9213348 (A)**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To enhance the preserving characteristics of a non-aqueous electrolyte battery which uses lithium as a negative electrode active material by adding a specific quantity of 2-picoline or the like to non-aqueous electrolytic solution. **SOLUTION:** A non-aqueous electrolyte battery is composed of a positive electrode, a negative electrode using lithium as active material, and a non-aqueous electrolytic solution, wherein at least one of the 2-picoline, 3-picoline, 4-picoline, 2,4-dimethylpyridine, piperazine, pyridazine, pyrimidine, pyrazine, 1,3,5-triazine, and 1,2,4,5-tetrazine is added in an amount of 0.01-20.0wt.% of the electrolyte. When the battery is in storage, its self-discharging is inhibited so that the preserving characteristics are enhanced.



## Cited Document 4

(19)日本国特許庁 (JP)

### (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-213348

(43)公開日 平成9年(1997)8月15日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
H 01 M 6/16  
10/40

識別記号

府内整理番号

F I  
H 01 M 6/16  
10/40

技術表示箇所  
A  
A

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21)出願番号

特願平8-16137

(22)出願日

平成8年(1996)1月31日

(71)出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72)発明者 横本 靖幸

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(72)発明者 山崎 幹也

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(72)発明者 柳井 敏志

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(74)代理人 弁理士 岡田 敬

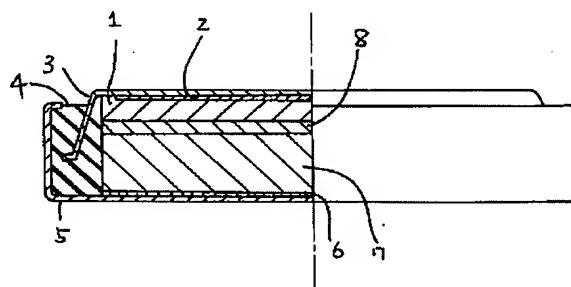
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水系電解液電池

(57)【要約】

【課題】 非水系電解液電池の自己放電を少なくし、保  
存特性を向上させる。

【解決手段】 非水系電解液に、2-ピコリン、3-ピコリ  
ン、4-ピコリン、2,4-ジメチルピリジン、ピペラジン、  
ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、1,3,5-トリアジ  
ン、1,2,4,5-テトラジンの中の1種を特定量添加する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極と、リチウムを活物質とする負極と、非水系電解液とを備えた非水系電解液電池において、2-ピコリン、3-ピコリン、4-ピコリン、2,4-ジメチルピリジン、ピペラジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、1,3,5-トリアジン、1,2,4,5-テトラジンからなる群から選ばれた少なくとも1種の添加剤が、前記非水系電解液の重量に対して0.01重量%から20.0重量%の範囲で前記非水系電解液に添加されたことを特徴とする非水系電解液電池。

【請求項2】 前記添加剤が、2-ピコリン、ピラジン、1,3,5-トリアジンの内の1種であることを特徴とする請求項1記載の非水系電解液電池。

【請求項3】 前記添加剤の添加量が、前記非水系電解液の重量に対して0.01重量%から10.0重量%の範囲であることを特徴とする請求項1記載の非水系電解液電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、負極活物質としてリチウムを用いた非水系電解液電池、即ちリチウム電池の保存特性の改良に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】負極活物質として例えばリチウムを用いるリチウム電池は、高エネルギー密度電池として注目されており、活発な研究が行われている。

【0003】一般にこの種電池では、非水系電解液を構成する溶媒として、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、スルホラン、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン等の単独、二成分あるいは三成分混合物が使用されている。そして、この中に溶解される溶質として、LiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiClO<sub>4</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、LiCF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>等を列挙することができる。

【0004】ところで、このような単独溶媒、二成分あるいは三成分混合溶媒、及び溶質からなる非水系電解液は溶媒とリチウムを活物質とする負極が化学的な反応を起こすため、保存後の電池容量が低下する問題がある。従って、保存時の自己放電を抑制することは、この種電池の実用化において重要な課題となっている。例えば、特開昭49-108525号公報に開示されたように、保存特性を向上させるべく、電解液にピリジンを添加する方法があるが、この方法においてもまだ十分な特性が得られておらず、改良の余地がある。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこの種電池を保存した場合の自己放電を抑制し、保存特性を向上させる優れた非水系電解液を提案するものである。

## 【0006】

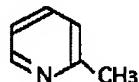
【課題を解決するための手段】本発明は、正極と、リチウムを活物質とする負極と、非水系電解液とを備えた非水系電解液電池であって、2-ピコリン、3-ピコリン、4-ピコリン、2,4-ジメチルピリジン、ピペラジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、1,3,5-トリアジン、1,2,4,5-テトラジンからなる群から選ばれた少なくとも1種の添加剤が、前記非水系電解液の重量に対して0.01重量%から20.0重量%の範囲で前記非水系電解液に添加されたことを特徴とする。

【0007】ここで、化1に、2-ピコリンの構造式を示す。

## 【0008】

## 【化1】

2-ピコリン

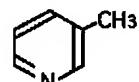


【0009】化2に、3-ピコリンの構造式を示す。

## 【0010】

## 【化2】

3-ピコリン

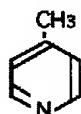


【0011】化3に、4-ピコリンの構造式を示す。

## 【0012】

## 【化3】

4-ピコリン

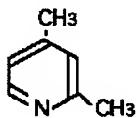


【0013】化4に、2,4-ジメチルピリジンの構造式を示す。

## 【0014】

## 【化4】

2,4-ジメチルピリジン



【0015】化5に、ピペラジンの構造式を示す。

## 【0016】

## 【化5】

ピペラジン



【0017】化6に、ピリダジンの構造式を示す。

【0018】

【化6】

ピリダジン



【0019】化7に、ピリミジンの構造式を示す。

【0020】

【化7】

ピリミジン



【0021】化8に、ピラジンの構造式を示す。

【0022】

【化8】

ピラジン



【0023】化9に、1,3,5-トリアジンの構造式を示す。

【0024】

【化9】

1,3,5-トリアジン



【0025】化10に、1,2,4,5-テトラジンの構造式を示す。

【0026】

【化10】

1,2,4,5-テトラジン



【0027】前記添加剤の中でも、2-ピコリン、ピラジン、1,3,5-トリアジンの内の1種が、負極上に最適な被膜を形成すると考えられ、特に好ましい。この理由は、

化1、化8及び化9で表される構造が、リチウムに近づきやすく、反応しやすい構造を持っているからである、若しくは各構造の電子分布が、リチウム金属と反応しやすい形態を有しているからである、と推定される。この結果、これらにおいては自己放電率が一層抑制可能となる。

【0028】そして、前記添加剤の添加量としては、前記非水系電解液の重量に対して0.01重量%から10.0重量%の範囲とするのが一層好ましく、この種非水系電解液電池の保存後の放電容量の低下を抑制するという観点から好適である。

【0029】この種電池の溶質としては、LiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiClO<sub>4</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiAl<sub>8</sub>F<sub>6</sub>、LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、LiCF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>等を使用することができるが、これに限定されるものではない。

【0030】この種電池の溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、スルホラン、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン等を使用することができる。

【0031】この種電池の正極としては、マンガン、コバルト、ニッケル、バナジウム、ニオブを少なくとも一種含む金属酸化物を使用することができるが、これに限定されるものではない。

【0032】この種電池の負極としては、電気化学的にリチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な物質、又は金属リチウムを電極材料とするものが例示される。電気化学的にリチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な物質としては、黒鉛、コークス、有機物焼成体等の炭素材料、及びリチウム-アルミニウム合金、リチウム-マグネシウム合金、リチウム-インジウム合金、リチウム-錫合金、リチウム-タリウム合金、リチウム-鉛合金、リチウム-ビスマス合金等のリチウム合金が例示される。

【0033】この中で、樹枝状の電析リチウムの成長に起因する内部短絡の虞れがない点で、炭素材料が特に好ましく、且つ高容量である点で、炭素材料の中でも黒鉛が最も好ましい。

【0034】ところで、添加剤としての2-ピコリン、3-ピコリン、4-ピコリン、2,4-ジメチルピリジン、ピペラジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、1,3,5-トリアジン、1,2,4,5-テトラジンの内の1種を特定量含む非水系電解液を用いると、この添加剤がリチウムと反応し、良質な被膜を負極上に形成する。この被膜が、リチウムと溶媒との直接接触を抑制するので、リチウムと電解液との接触を因とする非水系電解液の分解を抑制する。この様にして、電池の保存特性を向上させることが可能となる。

【0035】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施例につき詳

述する。

(実験1) 図1に、本発明の一実施例としての扁平形非水系電解液電池の半断面図を示す。リチウム金属からなる負極1は負極集電体2の内面に圧着されており、この負極集電体2はフェライト系ステンレス鋼(SUS430)からなる断面コ字状の負極缶3の内底面に固定されている。上記負極缶3の周端はポリプロピレン製の絶縁パッキング4の内部に固定されており、絶縁パッキング4の外周にはステンレスからなり上記負極缶3とは反対方向に断面コ字状をなす正極缶5が固定されている。この正極缶5の内底面には正極集電体6が固定されており、この正極集電体6の内面には正極7が固定されている。この正極7と前記負極1との間には、本発明の要点である非水系電解液が含浸されたセパレーター8が介装されている。

【0036】ところで、前記正極7は、温度400°Cで熱処理した二酸化マンガンを活物質として用いている。前記熱処理は、350～430°Cの温度範囲で変更することができる。この二酸化マンガンと、導電剤としてのカーボン粉末と、接着剤としてのフッ素樹脂粉末とを、それぞれ85：10：5の重量比で混合する。次に、この混合物を加圧成形した後、300°Cで乾燥処理して、正極7を作製した。この乾燥処理は、250～350°Cの温度範囲で設定、変更が可能である。

【0037】一方、前記負極1は、リチウム圧延板を所定寸法に打ち抜くことにより作製したものである。

【0038】そして、電解液としてプロピレンカーボネート(PC)と1,2-ジメトキシエタン(DME)の混合溶媒(体積比で5：5)に、溶質としてトリフルオロメタンスルホン酸リチウムを1モル／1の割合で溶解したものに、添加剤としての2-ピコリンを0.5重量%の割合で添加して、非水系電解液を得る。この非水系電解液を用いて、外径20.0mm、厚み2.5mmの本発明電池Aを作製した。

(実施例2) 前記実施例1において使用した2-ピコリンに代えて、添加剤として3-ピコリンを使用したこと以外は同様にして、本発明電池Bを作製した。

(実施例3) 前記実施例1において使用した2-ピコリンに代えて、添加剤として4-ピコリンを使用したこと以外

は同様にして、本発明電池Cを作製した。

(実施例4) 前記実施例1において使用した2-ピコリンに代えて、添加剤として2,4-ジメチルピリジンを使用したこと以外は同様にして、本発明電池Dを作製した。

(実施例5) 前記実施例1において使用した2-ピコリンに代えて、添加剤としてピペラジンを使用したこと以外は同様にして、本発明電池Eを作製した。

(実施例6) 前記実施例1において使用した2-ピコリンに代えて、添加剤としてピリダジンを使用したこと以外は同様にして、本発明電池Fを作製した。

(実施例7) 前記実施例1において使用した2-ピコリンに代えて、添加剤としてピリミジンを使用したこと以外は同様にして、本発明電池Gを作製した。

(実施例8) 前記実施例1において使用した2-ピコリンに代えて、添加剤としてピラジンを使用したこと以外は同様にして、本発明電池Hを作製した。

(実施例9) 前記実施例1において使用した2-ピコリンに代えて、添加剤として1,3,5-トリアジンを使用したこと以外は同様にして、本発明電池Iを作製した。

(実施例10) 前記実施例1において使用した2-ピコリンに代えて、添加剤として1,2,4,5-テトラジンを使用したこと以外は同様にして、本発明電池Jを作製した。

(比較例1) 比較例として2-ピコリン等を添加しない電解液を使用して同様の電池を作製し、これを比較電池Xとした。

(比較例2) 前記実施例1において2-ピコリンに代えて、ピリジンを添加した電解液を使用して同様の電池を作製し、これを比較電池Yとした。この電池は、特公昭49-108525号公報に開示された技術思想に近いものである。

【0039】これらの本発明電池A～J及び比較電池X及びYを用い、各電池の保存特性を比較した。この実験条件は、各電池を作製し80°Cで2ヶ月保存した後、実際に電池を放電させ保存前の容量と比較して、その差を保存前の容量に対する百分率として自己放電率(%)を定めた。この結果を、表1に示す。

【0040】

【表1】

	添加剤	自己放電率(%)
比較電池X	なし	6.5
本発明電池A	2-ピコリン	2.8
本発明電池B	3-ピコリン	3.3
本発明電池C	4-ピコリン	3.9
本発明電池D	2,4-ジメチルピリジン	5.0
本発明電池E	ピペラジン	3.2
本発明電池F	ピリダジン	3.3
本発明電池G	ピリミジン	3.1
本発明電池H	ピラジン	2.4
本発明電池I	1,3,5-トリアジン	2.6
本発明電池J	1,2,4,5-テトラジン	3.0
比較電池Y	ピリジン	5.8

【0041】この表1より、本発明電池A～Jは、比較電池X及びYに比して、自己放電率が小さく保存時の電池容量の低下が抑えられ、自己放電が抑制されていることがわかる。

【0042】更に、添加剤として2-ピコリンを使用した本発明電池A、ピラジンを使用した本発明電池H及び1,3,5-トリアジンを使用した本発明電池Iは、本発明電池の中でも、それぞれ自己放電率が2.8%、2.4%及び2.6%であって極めて小さく、秀逸な保存特性を有することが理解できる。

(実験2) 前記実施例1の本発明電池Aと同様の構成を

有する電池を作製し、非水系電解液に添加する2-ピコリンの添加量を変化させ、保存後の電池の放電容量を比較した。この実験条件は各電池を作製後、80°Cで2ヶ月保存し、電池の放電容量(mAh)を実測した。

【0043】この結果を、表2に示す。表2は、非水系電解液重量に対する2-ピコリンの添加量と自己放電率(%)の関係を示したものである。尚、この自己放電率の算出は、前記実験1と同じである。

【0044】

【表2】

電池名	2-ピコリン添加量 (重量%)	自己放電率 (%)
比較電池	0	6.5
比較電池	0.001	6.5
比較電池	0.005	6.3
本発明電池	0.01	5.5
本発明電池	0.05	4.9
本発明電池	0.1	3.5
本発明電池	0.5	2.8
本発明電池	1.0	4.0
本発明電池	5.0	5.2
本発明電池	10.0	5.4
本発明電池	20.0	5.7
比較電池	30.0	9.0

【0045】この結果より、2-ピコリンの添加量として、非水電解液の重量に対して、0.01重量%から20.0重

量%の範囲で添加効果が認められ、保存後の電池容量の低下を抑制している。この添加量として、添加量0.01重

量%から10.0重量%の範囲が、保存後の電池の放電容量を低下させないという観点から、好ましい。

【0046】更には、添加量として0.05重量%から5.0重量%の範囲において、自己放電率が5.2%以下となり、最適である。

【0047】尚、実験2では2-ピコリンの添加量を変化させているが、他の添加物即ち3-ピコリン、4-ピコリン、2,4-ジメチルピリジン、ピペラジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、1,3,5-トリアジン、1,2,4,5-テトラジンの内の1種を特定量添加することにより、この種電池の保存特性を向上させることができる。そして、特に、前記添加剤としては、2-ピコリン、ピラジン、1,3,5-トリアジンの内の1種が特に適している。更に、特定の添加量の中でも、前記非水系電解液の重量に対して0.01重量%から10.0重量%の範囲で添加剤を添加すれば、電池の保存特性を顕著に向上去り、その工業的価値は極めて大きい。

【0048】上記各実施例においては、非水系電解液に溶解させる溶質としてトリフルオロメタンスルホン酸リチウムLiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>を示したが、LiPF<sub>6</sub>、LiClO<sub>4</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、LiAsF<sub>6</sub>を使用できるのはいうまでもない。また、有機溶媒としてプロピレンカーボネートと1,2-ジメトキシエтанの混合溶媒を例示したが、これらの単独、ブチレンカーボネート、エチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、及びこれらの混合物を使用することが可能である。

【0049】

【発明の効果】上述した如く、非水系電解液に、添加剤である2-ピコリン、3-ピコリン、4-ピコリン、2,4-ジメチルピリジン、ピペラジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、1,3,5-トリアジン、1,2,4,5-テトラジンの内の1種を特定量添加することにより、この種電池の保存特性を向上させることができる。そして、特に、前記添加剤としては、2-ピコリン、ピラジン、1,3,5-トリアジンの内の1種が特に適している。更に、特定の添加量の中でも、前記非水系電解液の重量に対して0.01重量%から10.0重量%の範囲で添加剤を添加すれば、電池の保存特性を顕著に向上去り、その工業的価値は極めて大きい。

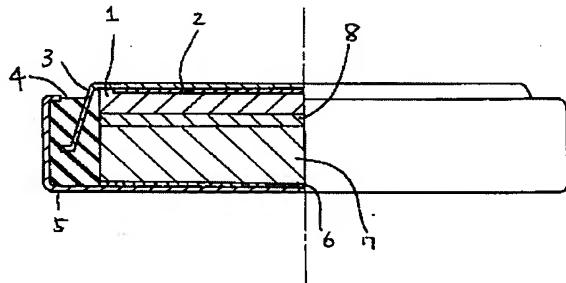
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明電池の半断面図である。

#### 【符号の説明】

- 1 負極
- 2 負極集電体
- 3 負極缶
- 4 絶縁パッキング
- 5 正極缶
- 6 正極集電体
- 7 正極
- 8 セパレータ

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 能間 俊之

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(72)発明者 西尾 晃治

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内